

(スチレン- α -メチルスチレン) および (スチレン- p -クロロスチレン) ABA 型 ブロック共重合体のガラス転移温度

佐藤 真理・島 美喜子

(Received January 11, 1983)

I. 序 論

A, B 2 種類の成分より成るブロック共重合体の固態でのマイクロ構造に関し, A ポリマーと B ポリマーとが互いに非相溶である場合には, 分子鎖内相分離が起こって A ブロック鎖および B ブロック鎖がそれぞれ, 別な domain を形成することが, 先ず, (スチレン-酸化エチレン) AB 型共重合体¹⁾, (スチレン-ブタジエン) ABA 型共重合体²⁾などについて明らかにされたが, 以来, 多くの実験的および理論的研究が行なわれている^{3,4)}。

ブロック共重合体がマイクロ相分離による多相構造をとるか否かということは, A ポリマーと B ポリマーとの熱力学的相互作用パラメータ χ_{AB} の他, 共重合体の組成, 分子量, ブロックの数および長さに依存するが, さらに測定試料の作製条件——例えば, ポリマー溶液から試料フィルムを作製する場合に用いた溶媒の種類, 温度など——によっても影響されることなどが, 従来, 明らかにされた。

我々は (スチレン- α -メチルスチレン)⁵⁾ および (スチレン- p -クロロスチレン)⁶⁾ ABA 型ブロック共重合体の溶液物性に関して, これまで, 一連の研究を行なって来たが, 稀薄溶液中におけるブロック共重合体の形態的挙動には用いた溶媒の性質によって著しい相違がみられることを明らかにした。すなわち, 溶液中のブロック共重合体分子の conformation として, 溶媒が成分の各 homopolymer に対して共通良溶媒である場合には, 大体, ランダムコイル型で近似できるような conformation をとっていると見なし得るが, 溶媒が 2 成分 homopolymer の一つに対しては良溶媒, 他には貧溶媒となるような選択溶媒である場合には, 分子内相分離型の異常な conformation をとる可能性がある。

本研究は上記のブロック共重合体について固態でのマイクロ形態的構造, すなわち, 均一な一相構造か, あるいは分子鎖内相分離による多相構造かという問題をガラス転移温度の測定から検討したものである。

II. 実 験

1. ブロック共重合体試料

測定試料として, スチレン- p -クロロスチレン共重合体については ABA 型 (A; ポリスチレン, B; ポリ- p -クロロスチレン) で組成の異なる 3 試料, スチレン- α -メチルスチレン

共重合体はほぼ等モル組成で ABA 型および BAB 型 (A; ポリスチレン, B; ポリ- α -メチルスチレン) の 2 試料をリビングアニオン重合法によって合成した。これらの重合反応はナフタリン-Na を開始剤とし, テトラヒドロフラン溶媒中, 10^{-6} mm Hg の高真空下, -78°C で行なった。ナフタリン-Na はジアニオン型開始剤であるので, 第 1 段階の重合によって A ポリマーのリビングジアニオンを得, 次にこの活性両末端で B モノマーの重合を行なうという方法によって BAB 型 (あるいは ABA 型) のブロック共重合体を得られる^{6a)}。重合生成物はベンゼン-メタノール系による分別沈殿によって 3 区分に別け, 第 2 区分を試料として用いた。

精製ポリマー中に 2 ブロック共重合体や homopolymer などの不純物が混在していないことはゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (G.P.C.) の測定から確めた。G.P.C. の測定は Waters 社製 244 型高速液体クロマトグラフを用いて行なった。

また, 各試料についてトルエン溶液の浸透圧を Hewlett Packard 社製メンブラン高速浸透圧計により測定し, それぞれの数平均分子量 M_n を求めた。

試料の組成はスチレン-*p*-クロロスチレン (St-ClSt) 共重合体に関しては Cl の元素分析から, スチレン- α -メチルスチレン (St-MeSt) 共重合体については JEOL 100 MHz スペクトル計によるプロトン磁気共鳴吸収 (NMR) スペクトルの測定から求めた*。

2. ガラス転移点 T_g の測定

ガラス転移点 T_g は示差走査熱量計 (DSC) による熱分析⁷⁾および Torsional Braid Analysis (TBA) による動的粘弾性の温度変化の測定⁸⁾の 2 方法により求めた。

用いた DSC 装置は Perkin-Elmer DSC II 型で, 測定試料は精製ポリマーをそのまま Al 板上で press したもの他, St-MeSt 共重合体ではトルエン (Tol) およびメチルエチルケトン (MEK), 2 種類の溶液からそれぞれ作製したフィルムを用いた。

TBA 法による測定には動的粘弾性装置 RD-1 (応用電気研究所製) を用いたが, この場合はガラス繊維の braid にポリマー試料を含浸させたものについて測定を行なう。従って, braid へのポリマーの含浸にはポリマー溶液を用い, 先づ, 溶媒を空气中で蒸発させた後, 真空中, 50°C で約 20 時間, 乾燥を行なった。この測定用 braid の作製にはブロック共重合体に対する性質が異なる 2 種類の溶媒, すなわち, (i) 2 成分の homopolymer の何れに対しても良溶媒となる共通良溶媒 (トルエン) と (ii) 2 成分 homopolymer の一方に対しては良溶媒, 他方には貧溶媒となる選択溶媒 (St-ClSt 共重合体に対してはクメン, St-MeSt 共重合体に対しては MEK) をそれぞれ用いた。

III. 結果および考察

高分子のガラス転移は無定形部分の分子運動の凍結, 解放に関する一種の緩和現象とみなされている。ガラス転移温度 T_g においては凍結されていた分子運動が解放されるので, それに必要なエネルギーが加えられることにより, 熱的性質としてはその分だけ熱容量が大きく変化することになる。従って, 一定の昇温速度の下に熱容量変化を追跡することに

*Appendix I.

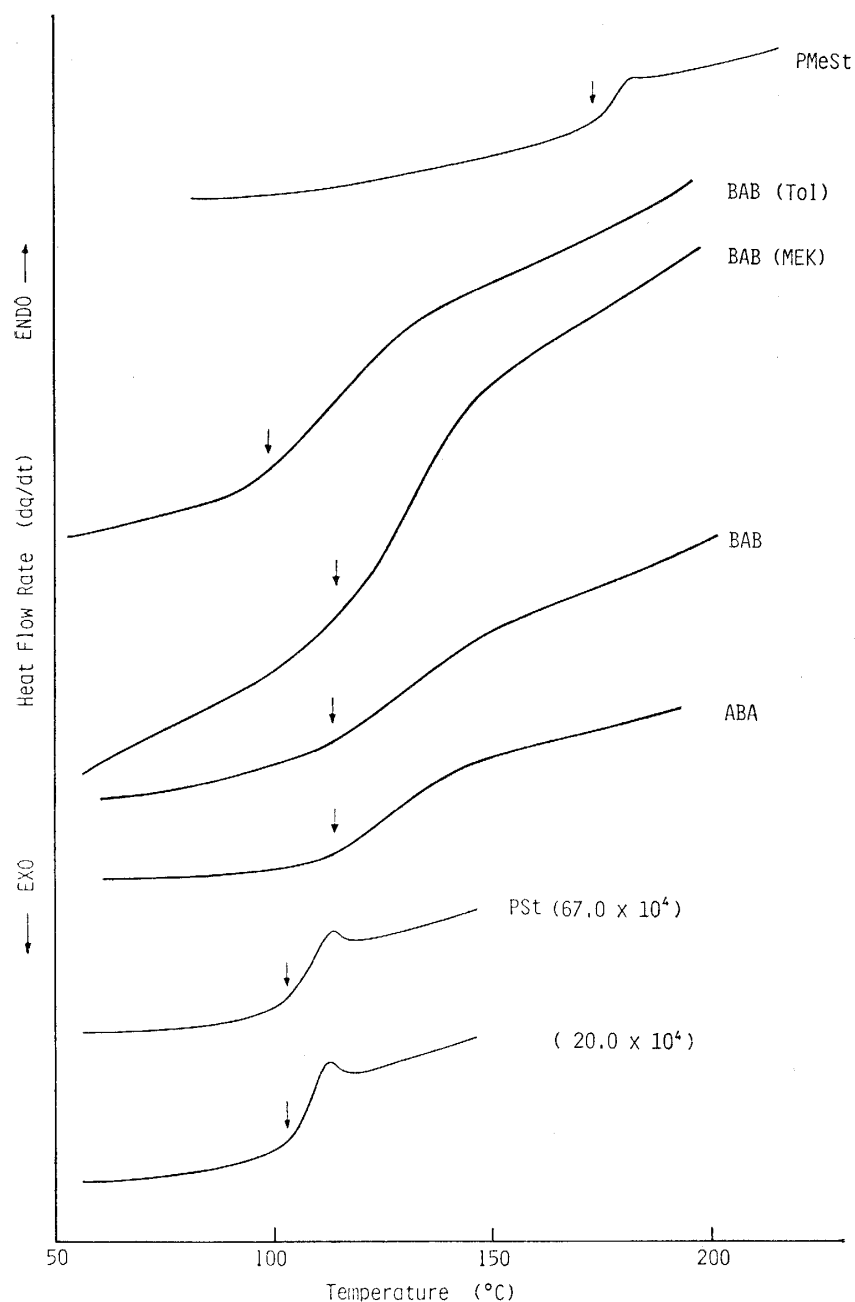


Fig. 1. DSC thermograms of PMeSt, PSt, and the St-MeSt block copolymers.

より T_g を求めることができる。一方、高分子の力学的性質、例えば、剛性率も T_g において著しく変化するので、粘弾性の温度変化の測定からも T_g を決めることができる。

Fig. 1 および Fig. 2 はそれぞれ、St-MeSt ブロック共重合体および St-ClSt ブロック共重合体の DSC による熱容量の温度変化の測定結果である。また、Fig. 1~2 には参考のため、成分 homopolymer であるポリスチレン (PSt), ポリ- α -メチルスチレン (PMeSt) およびポリ-*p*-クロロスチレン (PClSt) についての測定結果も併せて示した。これらの homopolymer 試料は何れもリビングアニオン重合法により合成したものである。

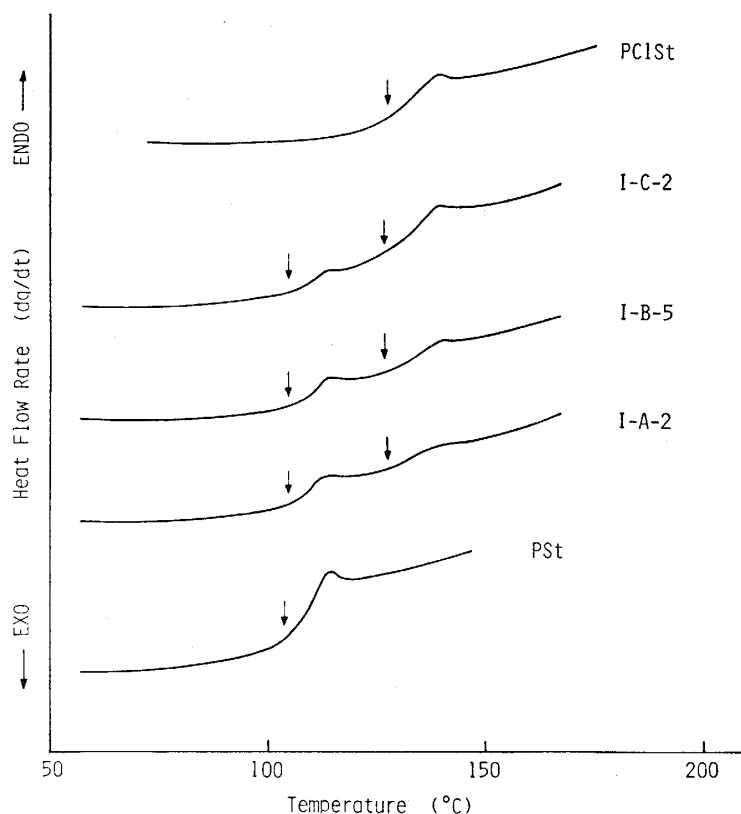


Fig. 2. DSC thermograms of the St-ClSt block copolymers.

Table 1. Glass Transition Temperatures of the St-MeSt Block Copolymers determined by DSC and TBA.

Sample	$M_n \times 10^{-4}$	Composition MeSt mol. frac. x	T_g (°C)		$(\chi_{AB})_{cr}^c$
			DSC	TBA	
ABA copolymer	32.1	0.429	114		0.0070
BAB copolymer	36.4	0.462	99 ^{a)} (Tol) 115 ^{b)} (MEK) 114	146 (Tol) 147 (MEK)	0.0061
PSt	67.0	0.000	104	110	
PMeSt	22.1	1.000	174	187	

^{a)} The film was casted from toluene solution.

^{b)} The film was casted from methyl ethyl ketone solution.

^{c)} The values were calculated from eq. (8).

St-MeSt 共重合体については精製したポリマー試料をそのまま Al 板上で press したもの、他、ポリマーのトルエン溶液および MEK 溶液からそれぞれ作製した各フィルム、の 3 種類の試料について測定を行なった。トルエンは PSt および PMeSt の何れに対しても良溶媒であるが、MEK は PSt には溶媒、PMeSt には非溶媒となる選択溶媒であ

Table 2. Glass Transition Temperatures of the St-ClSt Block Copolymers determined by DSC and TBA.

Sample	$M_n \times 10^{-4}$	Composition ClSt mol. frac. x	T_g (°C)				$(\chi_{AB})_{cr}^a)$
			DSC		TBA		
			T_{g1}	T_{g2}	T_{g1}	T_{g2}	
ABA copolymer (A: PSt; B: PClSt)							
I-A-2	38.6	0.345	105 and 128		113 and 138		0.0063
I-B-5	58.1	0.520	105 and 127		113 and ca. 138 (shoulder)		0.0038
I-C-2	31.2	0.689	105 and 127		113 and ca. 138 (shoulder)		0.0082
PSt	67.0	0.000	104		110		
PClSt	34.5	1.000	128		140		

^{a)} The values were calculated from eq. (8).

る。しかしながら、試料の作製条件による相違は測定結果にはほとんどみられなかった。ABA 型, BAB 型ともに唯一の T_g を示し, その T_g の値は Table 1 に示したように PSt と PMeSt の T_g の中間にくることが明らかになった。ポリマー試料をそのまま press して用いた場合に比べて, フィルムについての測定結果は余り明瞭でなく, 特にトルエン溶液から作製したフィルムについての測定データは不満足なものになったが, これはフィルムの乾燥が十分でなく, 溶媒が完全に除去されていなかったためかと思われる。

St-ClSt ブロック共重合体については, 組成の異なる 3 種類の試料をそれぞれ, そのまま press したものについて測定を行なったが, この場合は何れの試料も 2 種類の T_g を与えることが明らかになった。Fig. 2 より求めた T_g の値を Table 2 に示したが, T_{g1} は PSt の T_g にほぼ, 等しく, T_{g2} は PClSt の T_g に近い値となっている。

次に TBA 法による測定結果であるが, これは Fig. 3~5 に示した。TBA 法はガラス繊維の braid にポリマーを含浸させたものを測定試料とし, 直列につないだ慣性体の自由ねじり振動の減衰を測定し, その温度変化を追跡するものである。このガラス繊維-ポリマー複合体に表われる弾性率の温度変化はすべてポリマーに生ずる化学的あるいは物理的变化のみを反映するとみなされる。

Fig. 3~5 の縦軸 $1/P^2$ の P は減衰振動の周期であり, 相対剛性率 G_t/G_0 と次式の関係にある。

$$\frac{G_t}{G_0} = \left(\frac{P_0}{P_t} \right)^2 \quad (1)$$

ただし, G_0 および G_t はそれぞれ温度 t_0 および t におけるポリマーの剛性率, P_0 および P_t は t_0 , t における P の値である。

また, 別な縦軸には対数減衰率 Δ がとってあるが, これは次式で与えられる。

$$\Delta = \ln \left(\frac{A_0}{A_1} \right) = \ln \left(\frac{A_1}{A_2} \right) = \dots = \ln \left(\frac{A_{n-1}}{A_n} \right) = \text{const} \quad (2)$$

$$\Delta = \frac{1}{n} \ln \frac{A_0}{A_n} \quad (3)$$

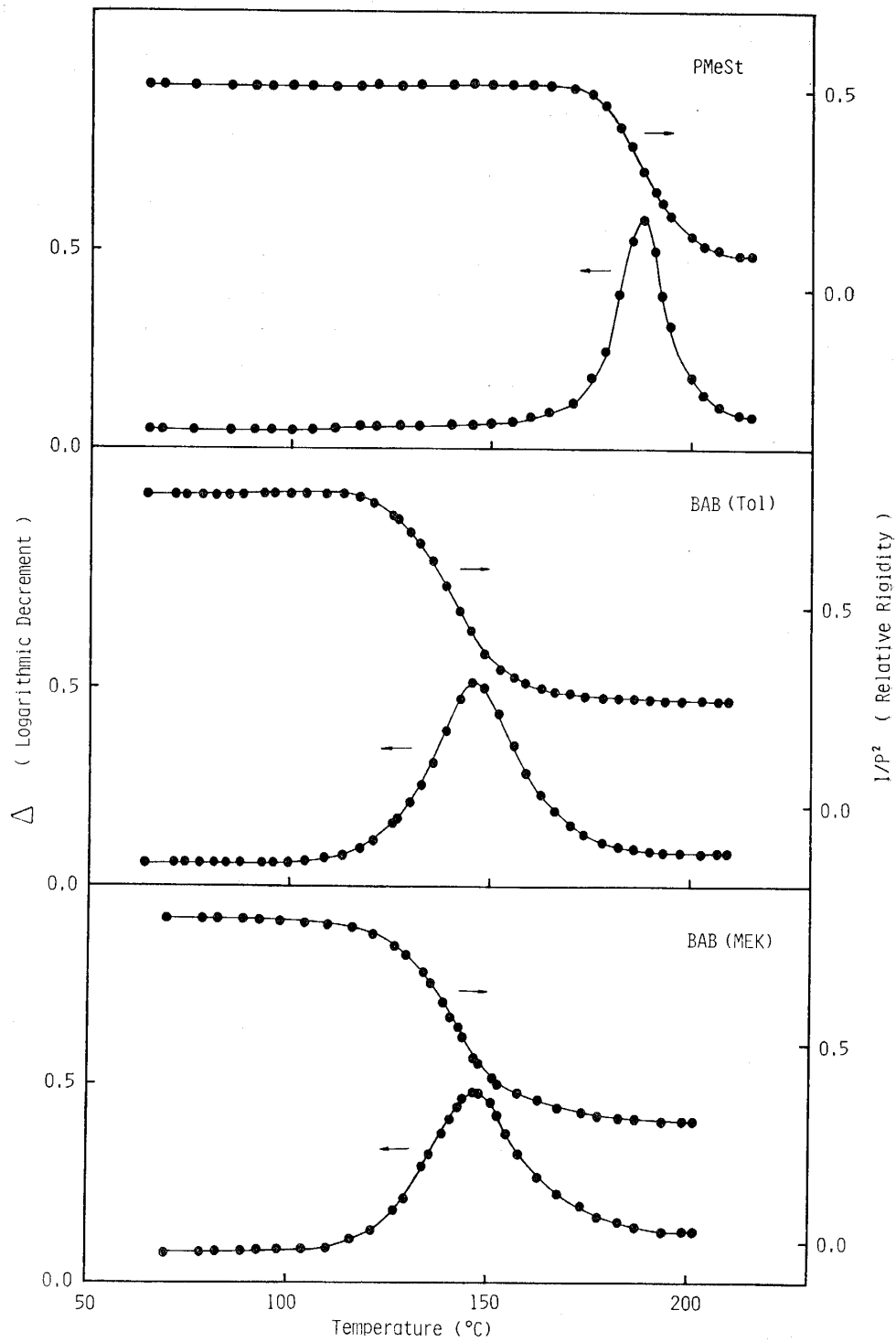


Fig. 3. Relative rigidity vs. temp. and logarithmic decrement vs. temp. curves for PMeSt and the St-MeSt block copolymers.

ただし, A_0, A_1, \dots, A_n は減衰振動の振幅である。

前述のようにガラス転移点ではポリマーの弾性率が著しく変化するので, $1/P_2$ あるいは Δ の温度変化を追跡することによって T_g を求めることができる。

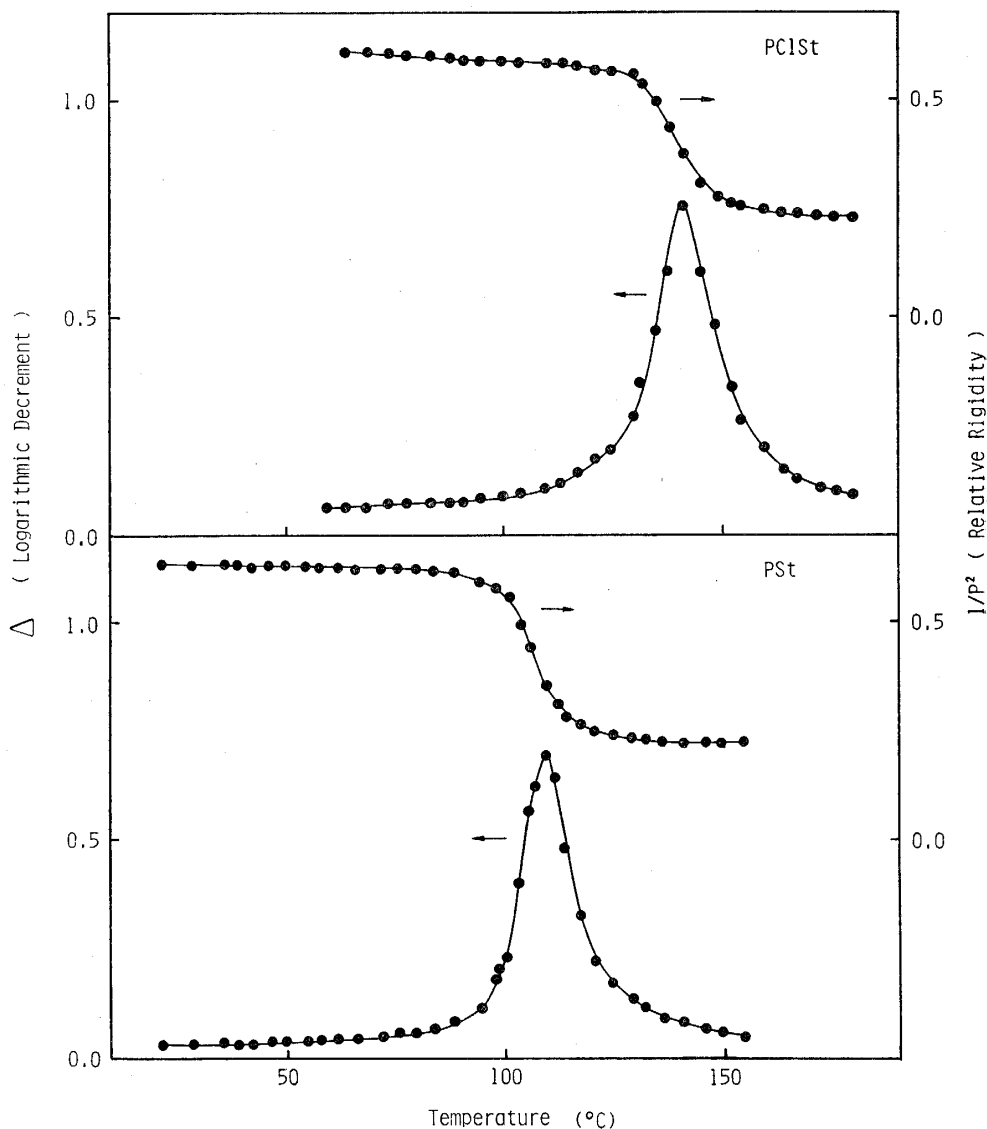


Fig. 4. Relative rigidity vs. temp. and logarithmic decrement vs. temp. curves for PSt and PClSt.

Fig. 3 は PMeSt および St-MeSt ブロック共重合体について測定した $1/P^2 \sim T$ plots および $\Delta \sim T$ plots, Fig. 4 は PSt と PClSt に関するもの, Fig. 5 は St-ClSt ブロック共重合体についての測定データを示したものである。braid へのポリマー含浸は homopolymer に関してはトルエン溶液を用いて行なった。ブロック共重合体については共通良溶媒であるトルエンの他, 選択溶媒 (St-MeSt 共重合体では MEK, St-ClSt 共重合体ではクメン) を用いて試料 braid を作製したが, 粘弾性の測定結果には溶媒の種類による差はほとんど認められなかった。測定は各試料について 2 回宛, 繰り返し行なったが, 図には第 2 回目の測定結果を示した。試料を一旦, 高温にすることによって Δ の peak が sharp になるが, その位置は殆ど変化しない。

St-MeSt 共重合体は ABA 型および BAB 型の何れも唯一のガラス転移点を示し, その値は成分 homopolymer である PSt と PMeSt の T_g の中間にあることが, Fig. 3

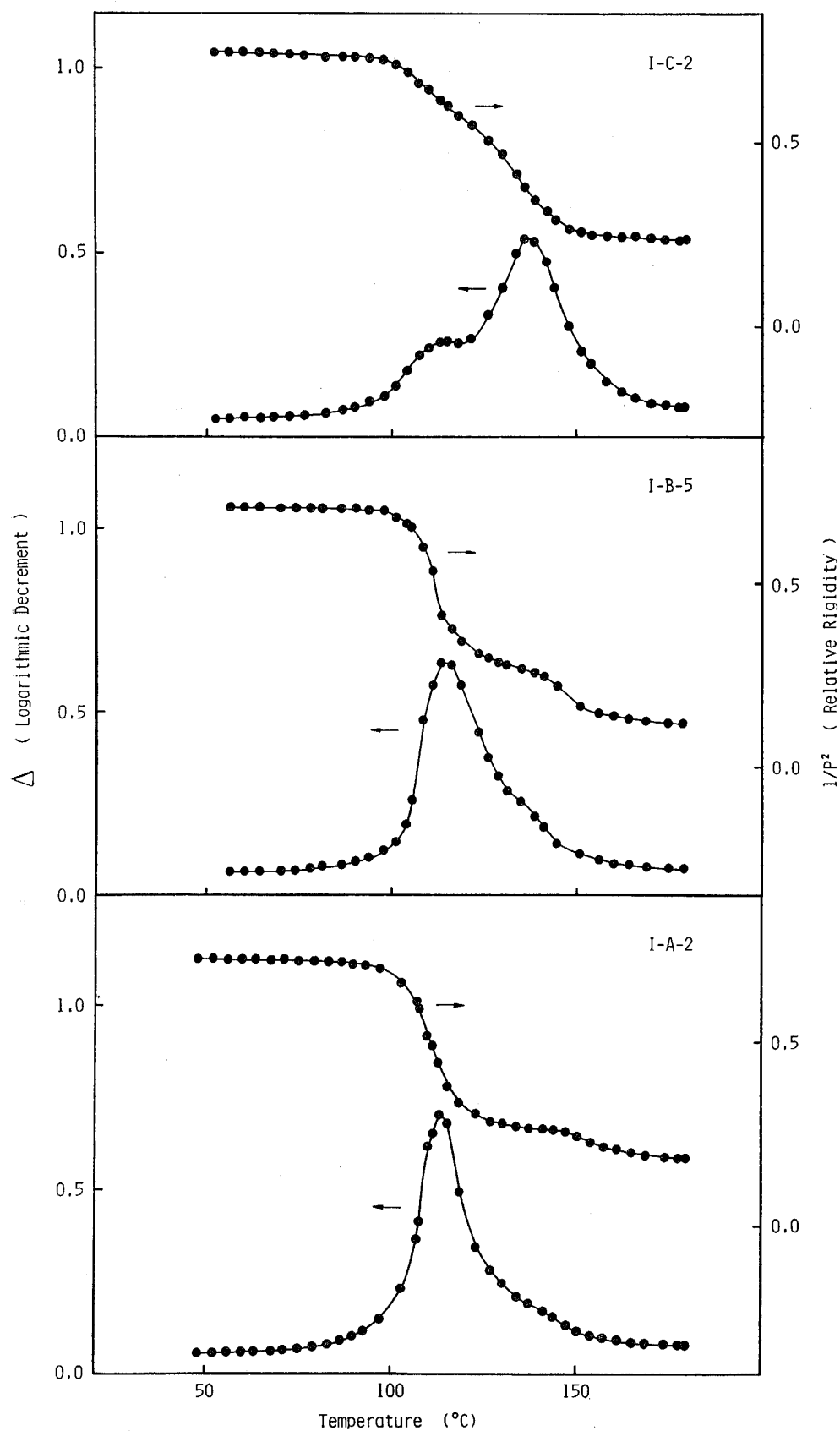


Fig. 5. Relative rigidity vs. temp. and logarithmic decrement vs. temp. curves for the St-ClSt block copolymers.

および Fig. 4 の結果から明らかになった。一方, Fig. 5 にみられるように St-ClSt 共重合体の場合は ClSt 含量の最も大きい試料, I-C-2 ($x=0.689$) では Δ に二つの peak が明らかに表われており, PClSt の T_g に相当する位置の peak が大きく, PSt の T_g に相当する peak は低くなっている。ClSt 含量が少なくなるに従い, これらの peak の高さは逆転して, PSt の T_g に相当する peak が主となり, $x=0.520$ の I-B-5 では PClSt の T_g に相当する Δ の peak は僅かに shoulder として観測される。 $x=0.345$ の試料 I-A-2 になると, shoulder の痕跡がみられる程度でさらに不明瞭である。Table 1~2 に TBA 法より求めたブロック共重合体のガラス転移温度を DSC 法から求めた T_g の値と共に示したが, 一般に TBA 法より求めた T_g の方が DSC 法により求めた T_g よりやや高い値を与えている。この不一致は DSC 法で T_g を求める場合, 試料の熱容量変化が始まる点, 終る点あるいは中間の点の何れをとって T_g と決めるかという選択の任意性にも一因があると思われる。

以上のようなブロック共重合体のガラス転移温度の測定結果から, St-MeSt 共重合体では均一な一相構造をとっていると考えられるが, St-ClSt 共重合体の場合にはマイクロ相分離による多相構造をとっていることが示唆される。しかし, ClSt 含量の少ない St-ClSt 共重合体では Δ の測定データで PClSt の T_g に相当する peak があまり明確でないことから, ミクロ相分離が部分的なものである可能性も考えられる。なお, ポリマー溶液からフィルムを作製するとき, 用いた溶媒の性質によって固態でのミクロ形態的構造の異なってくるのが St-イソプレン・AB 型ブロック共重合体の電子顕微鏡的研究などから知られているが^{9,8)}, ガラス転移温度の測定結果に関する限り, 試料作製の際に用いた溶媒の性質による相違は St-MeSt 共重合体および St-ClSt 共重合体の何れの場合にも全く認められなかった。

2 成分より成る共重合体のガラス転移温度 T_g については, 共重合体の組成および 2 成分の各 homopolymer の T_g の関数として表わす種々な近似式がこれまで提案されているが, 例えば, Gordon, Taylor は次の近似式を与えた¹⁰⁾。

$$(T_g - T_{g1})w_1 + K(T_g - T_{g2})w_2 = 0 \quad (4)$$

ただし, T_{g1} および T_{g2} はそれぞれ成分 1 および 2 の homopolymer のガラス転移点, w は各成分の重量分率, K は homopolymer の熱膨脹係数に係る定数である。Gibbs, Dimazio は $K = \alpha_B M_A / \alpha_A M_B$ としたが¹¹⁾, α は monomer 単位の中で回転し得る結合の数, M は分子量であり, St-MeSt 共重合体の場合は $\alpha_A = \alpha_B$ であるので, (4) 式は次のように書くことができる。

$$T_g = x_1 T_{g1} + x_2 T_{g2} \quad (5)$$

ただし, x は各成分のモル分率である。

本実験では St-MeSt 共重合体の T_g を一組成のみでしか測定していないので, (4) 式の K の妥当な値を実験的に求めることはできないが, (5) の近似式から計算した T_g の値は 145°C となり, 実験値 146°C とよく一致する。

また, ポリマーの T_g は一般にその分子量にも依存することが知られているが, 次式はその関係を示す式である¹²⁾。

$$T_g = T_g(\infty) - K/M \quad (6)$$

ただし, $T_g(\infty)$ は分子量 \rightarrow 無限大の時の T_g , K はポリマーによる定数である。

PSt については $K=2\times 10^5$ という値が報告されているが, $M\geq 10^5$ の場合, K/M の影響は無視できる程度のものとなる。Fig. 1 には M_n が 67 万と 20 万, 2 種類の PSt の T_g 測定結果を示したが, 大体, 等しい値となっている。St-ClSt ブロック共重合体についても分子量の相違による影響は, 本実験の場合, ほとんどないものと考えられる。

ポリマー溶液に対する Flory-Huggins の格子理論によれば¹³⁾, 2 種類のポリマーの非相溶性はその分子量とポリマー同志間の熱力学的相互作用パラメータ χ_{AB} に依存する。 χ_{AB} は Hildebrand の溶解性パラメータを用いて, 屢々次式から計算される¹⁴⁾。

$$\chi_{AB} = \frac{V_r}{RT}(\delta_A - \delta_B)^2 \quad (7)$$

δ_A および δ_B はそれぞれ, ポリマー A およびポリマー B の溶解性パラメータであり, V_r は溶媒の分子容である。(7) 式から $\chi_{AB} > 0$ であり, $\Delta\delta = \delta_A - \delta_B$ が大きい程, 2 種類のポリマーの相溶性はわるくなる。

一方, ブロック共重合体のミクロ相分離に関する理論的研究は Krause¹⁵⁾, Meier¹⁶⁾, Bianchi¹⁷⁾ らによって行なわれたが, 例えば, Krause は相分離の自由エネルギー変化, $\Delta G=0$ から χ_{AB} の臨界値 $(\chi_{AB})_{cr}$ を与える次式を導いた¹⁵⁾。

$$(\chi_{AB})_{cr} = \frac{zV_r}{(z-2)V_A n_A^c v_B^c} \left\{ -\ln(v_A^c)^{v_A^c} (v_B^c)^{v_B^c} + 2(m-1) \left[\frac{\Delta S_{dis}}{R} \right] - \ln(m-1) \right\} \quad (8)$$

ただし, z は格子配位数, V_A はポリマー A の構造単位の体積, n_A^c , n_B^c は共重合体分子中の A 構造単位, B 構造単位の数, v_A^c , v_B^c は A, B の体積分率, m は共重合体分子中のブロックの数, ΔS_{dis} は A, B セグメントの混合による非配向エントロピーの増加である。

$(\chi_{AB})_{cr}$ の数値を実際に計算するためには ΔS_{dis} の値が必要であり, また, 任意的な仮定をしなければならない。しかし, (8) 式から (i) 共重合体の分子量が一定の場合はブロック数が多い程, 相分離は起こり難い。(ii) 共重合体分子の組成およびブロック数が一定な場合は, 分子量が大きい程, 相分離が起こり易い。(iii) 分子量およびブロック数が一定なものについては, 組成が偏っているもの程, 相分離が起こりにくい, すなわち, 例えば $v_A=0.25$, $v_B=0.75$ の共重合体分子は $v_A=v_B=0.5$ のものより相分離しにくい。等が推論される。

以上のような χ_{AB} とブロック共重合体の相分離に対する考え方を本実験の結果に適用してみる。まず, PSt と PMeSt とはその構造が極めて類似しているために $\Delta\delta = \delta_A - \delta_B$ の値は非常に小さく, 数少ない相溶性ポリマーの組である。ポリマーの密度として $d_{PSt}=1.049$ および $d_{PMeSt}=1.066$ を用い¹⁸⁾, Small の方法¹⁹⁾ で溶解性パラメータを計算すると $\delta_A=9.03$ (cal \cdot cm $^{-3}$) $^{1/2}$ (PSt), $\delta_B=8.90$ (cal \cdot cm $^{-3}$) $^{1/2}$ (PMeSt), $\chi_{AB}=0.0025$ (25°C) を得る。

一方, Krause にならって, $\Delta S_{dis}/R=1.0$ を用い, $V_A=V_B=V_r$, $z=8$ と仮定して²⁰⁾ (8) 式から St-MeSt ブロック共重合体について $(\chi_{AB})_{cr}$ を計算すると, Table 1 に示した値が得られる。すなわち, $(\chi_{AB})_{cr} > \chi_{AB}$ であり, St-MeSt 3 ブロック共重合体がミクロ相分離構造をとっていないという本実験の結論は支持されることになる。

St-ClSt ブロック共重合体に関し、最近、我々の研究室で PSt-PClSt-溶媒, 3 成分系についての実験から $\chi_{AB}=0.088$ (30°C) 値を得た。一方, Small の方法で求めた溶解性パラメータ $\delta_A=9.03$ (cal·cm⁻³)^{1/2}, $\delta_B=9.63$ (cal·cm⁻³)^{1/2} ($d_{PClSt}=1.226$) を用い, (7) 式から計算した χ_{AB} の値は 0.066 となる。PSt-PMcSt 系の $\chi_{AB}=0.0025$ と比較すると PSt-PClSt 系に対する χ_{AB} の値はおよそ, 一けた大きくなり, PSt-PClSt の組合せは一般に非相溶性であると考えられる。Table 2 の St-ClSt ブロック共重合体の $(\chi_{AB})_{cr}$ は (8) 式から計算した値であるが, S_{dis}/R , V_r , z の値については前と同様な仮定を用いた。この場合は $(\chi_{AB})_{cr} < \chi_{AB}$ となるので, St-ClSt ブロック共重合体ではマイクロ相分離が起こり, 2 相構造をとることになる。本実験の結果はこのような推測と一致するものであり, 以上のような考察からは一応, 妥当な結論であることが説明される。

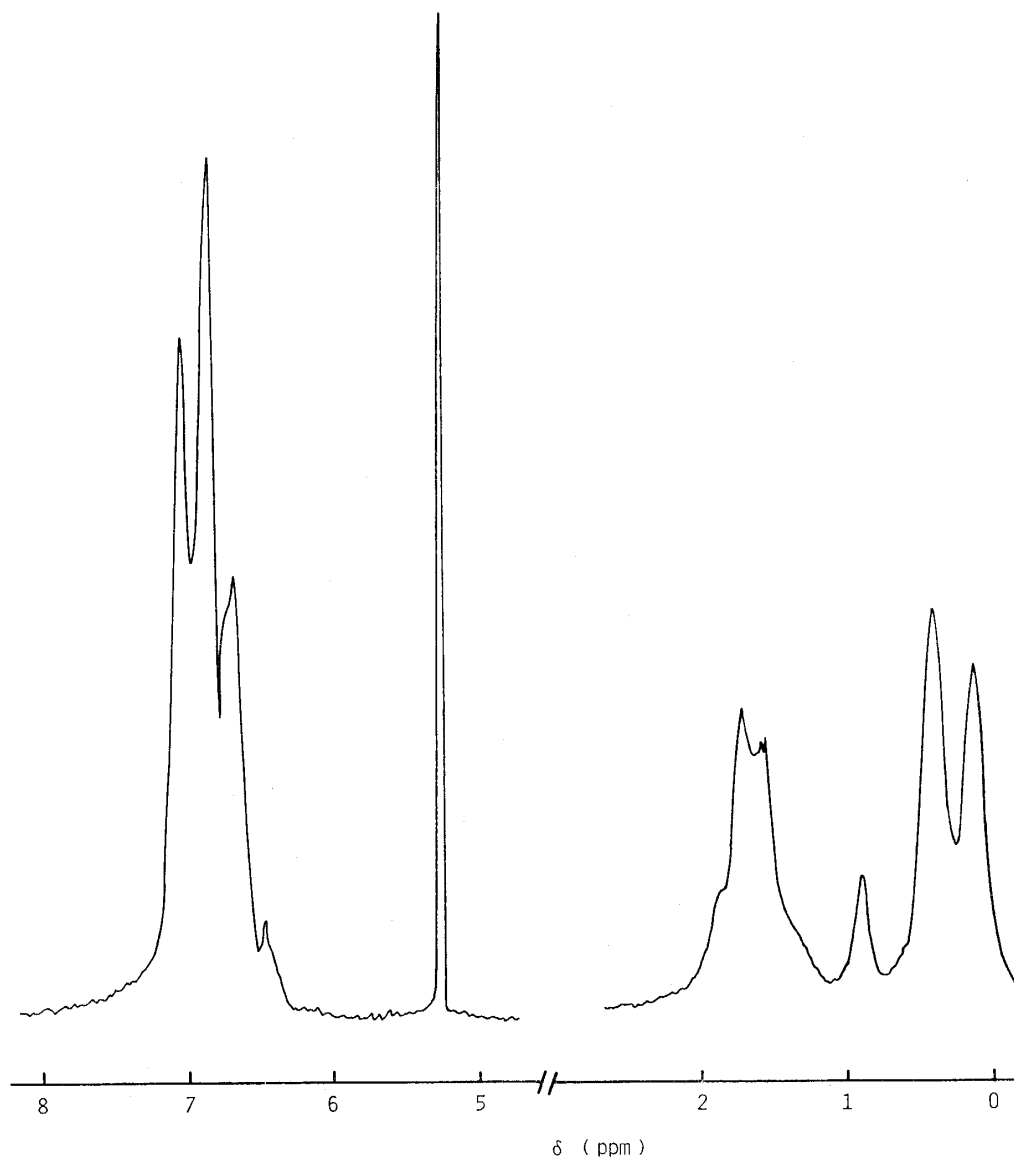


Fig. a. Proton NMR spectrum of the (St-McSt) BAB copolymer.

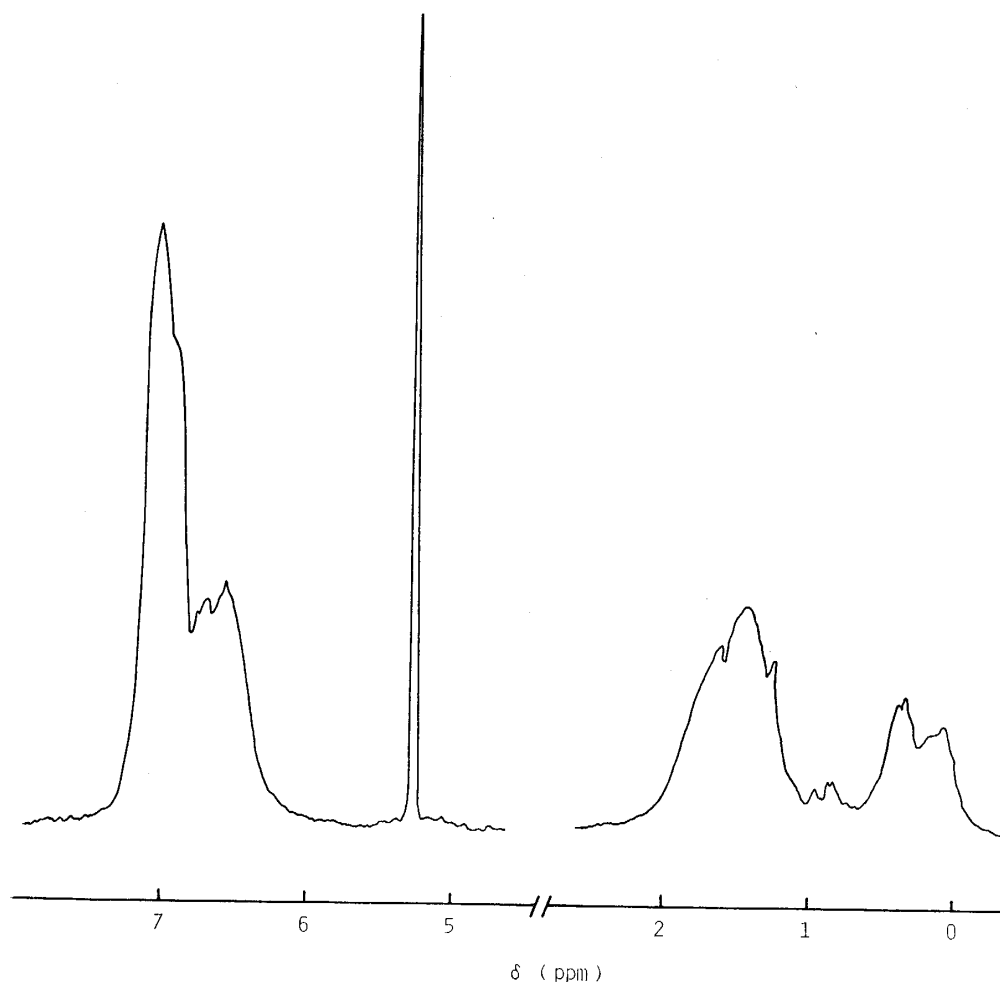


Fig. b. Proton NMR spectrum of the (St-MeSt) ABA copolymer.

Appendix I. St-MeSt ブロック共重合体の組成決定

St-MeSt 共重合体の組成は重合条件から計算し、かつ、高分解能プロトン NMR の測定データから求めた。NMR は JEOL 100 MHz スペクトル計を用い、7% の CCl_4 溶液について 60°C で測定を行なった。なお、internal standard としてはテトラメチルシラン (TMS) を zero reference に、 CH_2Cl_2 を lock signal に用いた。BAB 型および ABA 型試料の NMR スペクトルをそれぞれ Fig. a および b に示した。0.0~0.90 ppm 領域の peak はメチル基のプロトン、6.2~7.6 ppm の peak はフェニル基のプロトン、1.0~2.5 ppm はメチンおよびメチレン ($-\overset{|}{\text{CH}}, -\text{CH}_2-$) のプロトンによるものであることが明らかにされている²¹⁾。この3領域の面積をそれぞれ A , B および C とすると、共重合体の MeSt のモル分率 x は次式から求めることができる。

$$x = \frac{A}{B} \times \frac{5}{3} \quad (1)$$

あるいは

$$x = \frac{3A}{A+3C} \quad (2)$$

(1) 式および (2) 式からそれぞれ求めた x の値は BAB 型では 0.460 および 0.463, ABA 型では何れの場合も 0.429 とよく一致することが確かめられた。

本研究において, DSC および TBA の測定には東京工業大学, 植松研究室の装置を使用させていただいた。また, プロトン NMR の測定については東京大学工学部, 瓜生教授の御助力を得た。両教授の御厚意に対し, 心から感謝する次第である。

References

- 1) (a) B. Lotz and A. J. Kovacs, *Kolloid-Z.*, **209**, 97 (1966).
(b) B. Lotz, A. J. Kovacs, G. A. Bassett and A. Keller, *Kolloid-Z.*, **209**, 115 (1966).
- 2) (a) M. Matsuo, T. Ueno, H. Horino, S. Chujo and H. Asai, *Polymer*, **9**, 425 (1968).
(b) M. Matsuo, S. Sagae and H. Asai, *Polymer*, **10**, 79 (1969).
- 3) "Block Copolymers" ed. S. L. Aggarwal, Plenum Press, New York-London, 1970.
- 4) "Block Copolymers" ed. D. C. Allport, W. H. James, Applied Science Publishers Ltd., London, 1973.
- 5) (a) M. Shima and T. Masuzawa, *Science Reports, Tokyo Woman's Christian University*, **21**, 187 (1971).
(b) *ibid.*, **22**, 242 (1972).
- 6) (a) M. Shima, E. Ogawa and K. Konishi, *Makromol. Chem.*, **177**, 241 (1976).
(b) M. Shima, E. Ogawa, S. Ban and M. Sato, *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, **15**, 1999 (1977).
(c) M. Shima, E. Ogawa and M. Sato, *Polymer*, **20**, 311, (1979).
- 7) For example, J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons Ltd., p. 549, 1980.
- 8) "高分子測定法" 上, p. 356, 高分子学会編, 培風館, 1973.
- 9) T. Inoue, T. Soen, T. Hashimoto and H. Kawai, *J. Polymer Sci., A-2*, **7**, 1283 (1969).
- 10) (a) M. Gordon and J. S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, **2**, 493 (1952).
(b) L. A. Wood, *J. Polymer Sci.*, **28**, 319 (1958).
- 11) E. A. Dimazio and J. H. Gibbs, *J. Polymer Sci.*, **40**, 121 (1958).
- 12) J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons Ltd., p. 535 (1980).
- 13) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press., Ithaca, New York, 1953.
- 14) (a) J. H. Hildebrand and R. H. Scott, "The Solubility of Nonelectrolytes", Dover Publications Inc., New York, 1964.
(b) *ibid.*, "Regular Solutions", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
- 15) (a) S. Krause, *J. Polymer Sci., A-2*, **7**, 249 (1969).
(b) *ibid.*, *Macromolecules*, **3**, 84 (1970).
- 16) (a) D. J. Meier, *J. Polymer Sci., C-26*, 81 (1969).
(b) *ibid.*, *ACS Polymer Preprints*, **11**, 400 (1969).
- 17) U. Bianchi, E. Pedomonte and A. Turturro, *Polymer*, **11**, 268 (1970).
(b) *ibid.*, *J. Polymer Sci.*, B7 785 (1969).
- 18) H. Burrell, "Polymer Handbook", ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, John Wiley & Sons Ltd., IV-337, 1975.
- 19) P. A. Small, *J. Appl. Chem.*, **3**, 71 (1953).
- 20) (a) D. J. Dunn and S. Krause, *J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed.*, **12**, 591 (1974).
(b) S. Krause and D. J. Dunn, A. Seyed-Mozzafari, A. W. Biswas, *Macromolecules*, **10**, 786 (1977).
- 21) F. Heatley and F. A. Bovey, "High Resolution NMR of Macromolecules" ed. F. A. Bovey, Academic Press, New York, p. 122, 1972.

Glass Transition Temperatures of Triblock Copolymers of (Styrene- α -Methylstyrene) and (Styrene- p -Chlorostyrene)

Mari SATO and Mikiko SHIMA

Synopsis

Glass Transition behaviours of the triblock copolymers of (Styrene- α -methylstyrene) and (styrene- p -chlorostyrene) were studied by means of differential scanning calorimetry (DSC) and torsional braid analysis (TBA).

The styrene(St)- α -methylstyrene(MeSt) copolymer samples studied are both types of ABA and BAB (A; polystyrene, B; poly- α -methylstyrene) which have nearly equi-molar composition and the molecular weight of $\text{ca. } 3 \times 10^4$. Three samples of the ABA type (A; polystyrene, B; poly- p -chlorostyrene) having different compositions (the ClSt content in mol. frac., $x=0.345$, 0.520 and 0.689 , respectively) were studied for the St- p -chlorostyrene(ClSt) block copolymers. All the samples were prepared by the anionic polymerization technique and characterized.

It was found that the St-MeSt block copolymers give a single glass transition temperature, T_g , which is expressed as a compositional average of T_g s of the component homopolymers, while the St-ClSt block copolymers give two glass transition temperatures, T_{g1} and T_{g2} , and T_{g1} corresponds to T_g of polystyrene(PSt) and T_{g2} , to T_g of poly- p -chlorostyrene(PClSt). The results suggest that the St-MeSt block copolymers have homogeneous, one-phase structures in solid state, whereas microphase separations take place in the St-ClSt block copolymers because of the incompatibility between PSt and PClSt block chains, and give rise to multi-phase structures. The condition of the microphase separation in the block copolymers was discussed from the consideration of the interaction parameters χ_{AB} .